

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1995年 3月 7日

出願番号

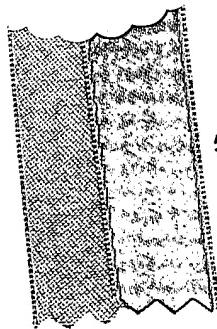
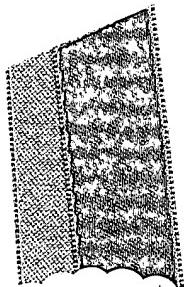
Application Number:

平成 7年特許願第077354号

出願人

Applicant(s):

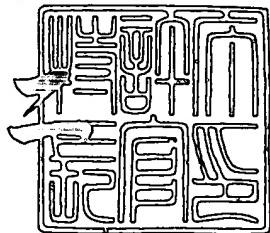
ダイセル化学工業株式会社



1995年 8月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

青木八右衛門



出証番号 出証特平07-3045104

【書類名】 特許願
【整理番号】 P950014
【提出日】 平成 7年 3月 7日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B01J 31/28
B01J 31/24
C07C 67/38
C07C 69/54
【発明の名称】 カルボニル化触媒系およびそれを用いたカルボニル化方法
【請求項の数】 23
【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区余子浜 1903-3
【氏名】 潘 立瑞
【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区新在家 1365-2
【氏名】 伊奈 智秀
【特許出願人】
【識別番号】 000002901
【郵便番号】 590
【住所又は居所】 大阪府堺市鉄砲町 1 番地
【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社
【代表者】 児島 章郎
【代理人】
【識別番号】 100090686
【郵便番号】 530
【住所又は居所】 大阪市北区西天満 6 丁目 3 番 19 号 フヨウビル 10 階
【弁理士】
【氏名又は名称】 鍛田 充生

【電話番号】 06-361-6937

【代理人】

【識別番号】 100101362

【郵便番号】 530

【住所又は居所】 大阪市北区西天満6丁目3番19号 フヨウビル10階

【弁理士】

【氏名又は名称】 後藤 幸久

【電話番号】 06-361-6937

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成 6年特許願第192022号

【出願日】 平成 6年 7月22日

【手数料の表示】

【納付方法】 予納

【予納台帳番号】 009829

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9001562

【包括委任状番号】 9206961

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カルボニル化触媒系およびそれを用いたカルボニル化方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) パラジウム以外の周期表第VIII族金属源、(2) 下記式(I)

【化1】



(式中、Aはリン原子、ヒ素原子又はアンチモン原子を示し、R¹、R² およびR³ は、同一又は異なって、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を示し、R² とR³ は互いに結合して置換基を有していてもよいアルキレン基を形成してもよい。ただし、R¹～R³ は同時に水素原子ではない)で表される配位子、および(3)重水素化したメタノールDに対する電子供与度△ν Dが2以上の電子供与性化合物で構成されているカルボニル化触媒系。

【請求項2】 周期表第VIII族金属源(1)が、白金、コバルト、ニッケル又はロジウムである請求項1記載のカルボニル化触媒系。

【請求項3】 式(I)においてAがリン原子である請求項1記載のカルボニル化触媒系。

【請求項4】 式(I)においてR¹～R³ のうち少なくとも1つが、置換基を有していてもよいアリール基である請求項1記載のカルボニル化触媒系。

【請求項5】 配位子(2)が第3有機ホスフィンである請求項1記載のカルボニル化触媒系。

【請求項6】 電子供与性化合物(3)が、アミン類、イミン類、アミド類エーテル類、ケトン類、エステル類、ラクトン類、アルデヒド類、スルホキシド類、ニトリル類、ニトロ類、芳香族炭化水素類および脂肪族炭化水素類からなる群から選択された少なくとも一種である請求項1記載のカルボニル化触媒系。

【請求項 7】 電子供与性化合物（3）が、アミン類、イミン類およびアミド類からなる群より選択された塩基性化合物を含む請求項 1 又は 6 記載のカルボニル化触媒系。

【請求項 8】 電子供与性化合物（3）が、さらにエーテル類又はエステル類を含む請求項 7 記載のカルボニル化触媒系。

【請求項 9】 電子供与性化合物（3）が第二級アミン類又は第三級アミン類である請求項 1 又は 7 記載のカルボニル化触媒系。

【請求項 10】 電子供与性化合物（3）が、重水素化したメタノールDに対する電子供与度 $\Delta \nu D$ が 30 ~ 250 の化合物である請求項 1 又は 7 記載のカルボニル化触媒系。

【請求項 11】 （1）白金化合物、（2）置換基を有していてもよい少なくとも 1 つのアリール基を有する第 3 有機ホスフィン、および（3）重水素化したメタノールDに対する電子供与度 $\Delta \nu D$ が 50 ~ 250 の電子供与性化合物で構成されている請求項 1 記載のカルボニル化触媒系。

【請求項 12】 電子供与性化合物が複素環式アミン又はアルカノールアミンである請求項 11 記載のカルボニル化触媒系。

【請求項 13】 さらに（4）酸を含む請求項 1 記載のカルボニル化触媒系。

【請求項 14】 （4）酸がプロトン酸又はルイス酸である請求項 13 記載のカルボニル化触媒系。

【請求項 15】 プロトン酸が、アリールスルホン酸、アルキルスルホン酸、カルボン酸、ハロゲン化水素酸、硫酸、硝酸、リン酸、過ハロゲン化酸からなる群より選ばれた少なくとも一種である請求項 14 記載のカルボニル化触媒系。

【請求項 16】 （1）白金化合物、（2）置換基を有していてもよい少なくとも 1 つのアリール基を有するとともに、窒素含有複素環基を含まない第 3 有機ホスフィン、（3）重水素化したメタノールDに対する電子供与度 $\Delta \nu D$ が 2 以上の電子供与性化合物および（4）プロトン酸で構成されているカルボニル化触媒系。

【請求項 17】 請求項 1 又は 13 記載の触媒系の存在下、アセチレン系不

飽和化合物又はオレフィン系不飽和化合物と一酸化炭素とを反応させるカルボニル化方法。

【請求項18】 不飽和化合物が、 α -アセチレン系化合物又は α -オレフィン系化合物である請求項17記載のカルボニル化方法。

【請求項19】 さらに脱離可能な水素原子を有する求核性化合物を反応させる請求項17記載のカルボニル化方法。

【請求項20】 求核性化合物が、水、ヒドロキシル基を有する化合物又はカルボン酸である請求項19記載のカルボニル化方法。

【請求項21】 ヒドロキシル基を有する化合物がアルコールである請求項20記載のカルボニル化方法。

【請求項22】 触媒系の存在下、(a) 非対照の α -アセチレン系不飽和化合物又は α -オレフィン系不飽和化合物、(b) 一酸化炭素、および(c) 水、炭素数1~20のアルコール、炭素数1~20のカルボン酸から選ばれた化合物を反応させる方法であって、前記触媒系として、(1) パラジウムを除く周期表第VIII族金属の化合物、(2) 置換基を有していてもよいアリール基を有するとともに複素環基を含まない第3有機ホスфинおよび(3) 重水素化したメタノールDに対する電子供与度 $\Delta \nu D$ が2以上の電子供与性化合物で構成されたカルボニル化触媒系を用いるカルボニル化方法。

【請求項23】 (1) 白金化合物、(2) 置換基を有していてもよいアリール基を有するとともに複素環基を含まない第3有機ホスфин (3) 第二級アミン類又は第三級アミン類、および(4) プロトン酸で構成された触媒の存在下、(a) α -アセチレン系炭化水素、(b) 一酸化炭素、および(c) 水、アルコールおよびカルボン酸から選ばれた少なくとも1つの求核性化合物を反応させ、 α , β -エチレン性不飽和カルボン酸又はその誘導体を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、カルボニル化反応に有用な触媒系、およびこの触媒系を用いてアセチレン系又はオレフィン系不飽和化合物をカルボニル化する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

アセチレン系又はオレフィン系不飽和化合物をカルボニル化するための触媒系およびカルボニル化方法が提案されている。代表的なカルボニル化反応においては、アセチレン系又はオレフィン系不飽和化合物を、一酸化炭素および求核性化合物と反応させる方法を含んでいる。この方法において、カルボニル化触媒は、周期表第VIII族金属源、および代表的な配位子であるホスフィンとで構成されている。

【0003】

欧州特許出願公開公報EP-A1-106379、EP-A1-235864、EP-A1-274795、EP-A1-279477には、パラジウム化合物、トリアリールホスフィンおよびプロトン酸で構成されたカルボニル化触媒系と、この触媒系を用いてアセチレン系不飽和化合物およびオレフィン系化合物をカルボニル化する方法が開示されている。

【0004】

特公平5-29212号公報、特開昭61-176549号公報、特開昭62-72649号公報、特開昭63-154646号公報には、2価のパラジウム化合物、有機ホスフィン、およびプロトン酸で構成されたカルボニル化触媒系と、この触媒系を用いてアセチレン系不飽和化合物およびオレフィン系化合物をカルボニル化する方法が開示されている。前記特開昭63-154646号公報には、有機ホスフィンとして複素環基を有するホスフィンを用いており、不活性溶媒として、N-メチルピロリドンが好ましいと記載されている。

【0005】

さらに、特開平4-215851号公報には、第VIII族金属源、イミノ窒素原子含有芳香族置換基を有するホスフィン、プロトン源およびアルキルスルホン酸アニオン源で構成されたカルボニル化触媒系と、この触媒系を用いてアセチレン系不飽和化合物およびオレフィン系化合物をカルボニル化する方法が開示されている。また、特開平4-21852号公報には、第VIII族金属源、イミノ窒素原子含有芳香族置換基を有するホスフィン、プロトン源および第三級アミンを含む

触媒系と、この触媒系を用いてアセチレン系不飽和化合物およびオレフィン系化合物をカルボニル化する方法が開示されている。前記特開平4-215851号公報および特開平4-215852号公報には、第VIII族金属源として、パラジウム化合物源が好ましいことが記載されている。

【0006】

しかし、前記触媒系の成分としてパラジウム化合物を用いて実際にカルボニル化反応を行なうと、カルボニル化反応に伴なって、パラジウムがメタル化して反応液中に速かに沈澱し、触媒活性およびカルボニル化反応速度が低下する。また、特開平4-215852号公報にも記載されているように、周期表第VIII族元素およびトリアリールホスфинを基剤とする触媒系に第三級アミンを含有させると、オレフィンのカルボニル化反応において、触媒系の性能が著しく損われる。そのため、ピリジンなどの第三級アミンを用いる前記特開平4-215852号公報においては、ホスфинとして、イミノ窒素原子含有芳香族置換基を有するホスфин（例えば、ビスフェニル-2-ピリジルホスфинなど）を使用する必要があり、触媒系の成分が大きく制約される。さらには、前記パラジウム化合物を触媒成分とする触媒系は、未だ活性が十分ではない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、第三級アミンを含んでいるか否かに拘らず、イミノ窒素原子含有芳香族置換基を有する特殊なホスфинを用いることなく、安定性および触媒活性の高いカルボニル化触媒系、およびこの触媒系を用いたカルボニル化方法を提供することにある。

【0008】

本発明の他の目的は、高い転化率および選択率でカルボニル化できる安定な触媒系、およびこの触媒系を用いたカルボニル化方法を提供することにある。

【0009】

本発明のさらに他の目的は、アセチレン系又はオレフィン系不飽和化合物のカルボニル化により、カルボン酸、カルボン酸エステルなどのカルボニル化生成物を安定な液相系で高い選択率で生成できる触媒系およびカルボニル化方法を提供

することにある。

【0010】

本発明の他の目的は、メタクリル酸メチルなどの α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸又はその誘導体を高い転化率および選択率で製造する上で有用な触媒系およびカルボニル化方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは前記目的を達成するため銳意検討の結果、(1) パラジウムを除く周期表第VIII族元素と、(2) 窒素原子をヘテロ原子として含まない非複素環式配位子と、特定の電子供与性化合物とを組み合わせると、触媒活性の低下がなく、アミンとの組合せにより触媒活性が顕著に向ふること、特に白金などでは、さらに触媒活性が高くなり、高い選択率でカルボニル化反応生成物が生成することを見いだし、本発明を完成した。

【0012】

すなわち、本発明のカルボニル化触媒系は、(1) パラジウム以外の周期表第VIII族金属源、(2) 下記式(I)で表される配位子、および(3) 重水素化したメタノールDに対する電子供与度 $\Delta \nu D$ が2以上の電子供与性化合物で構成されている。

【0013】

【化2】



(式中、Aはリン原子、ヒ素原子又はアンチモン原子を示し、R¹、R²およびR³は、同一又は異なって、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基又は置換基を有していてもよい

アリール基を示し、 R^2 と R^3 は互いに結合して置換基を有していてもよいアルキレン基を形成してもよい。ただし、 $R^1 \sim R^3$ は同時に水素原子ではない)

周期表第VIII族金属源（1）は、パラジウム以外の金属源、例えば、白金、コバルト、ニッケル、ロジウムなどであってもよい。また、配位子（2）は、前記式（I）においてAがリン原子であるリン化合物、例えば、第3有機ホスфинなどの有機ホスфинであってもよい。この配位子は、窒素原子をヘテロ原子とする複素環基を含まない化合物であるという特色がある。

【0014】

電子供与性化合物（3）は、電子供与度 $\Delta \nu D$ が2以上であればよく、例えば、複素環式第3級アミンなどのアミン類、アルカノールアミン類、エーテル類、エステル類などであってもよい。前記カルボニル化触媒系はさらに（4）酸（プロトン酸、ルイス酸）を含んでいてもよい。

【0015】

本発明の方法では、前記触媒系の存在下、アセチレン系不飽和化合物又はオレフィン系不飽和化合物と一酸化炭素とを反応させ、カルボニル化生成物を生成させる。さらに脱離可能な水素原子を有する求核性化合物（例えば、水、アルコール、カルボン酸などのヒドロキシル基を有する化合物）を反応させると、アセチレン系不飽和化合物又はオレフィン系不飽和化合物に対応して不飽和カルボン酸、飽和カルボン酸やそのエステル若しくは酸無水物などの誘導体を生成させることができる。

【0016】

なお、本明細書において、オレフィン系不飽和化合物とは、二重結合の数の如何を問わず、エチレン性不飽和二重結合を有する化合物を意味する。

【0017】

以下に、本発明を詳細に説明する。

【0018】

本発明の触媒系は、パラジウム以外の第VIII族金属源を含んでいる。第VIII族金属元素には、例えば、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケルおよび白金が含まれる。なお、1990年以降において、前

記元素は、周期表第8族元素（Fe、Ru、Os）、第9族元素（Co、Rh、Ir）、第10族元素（Ni、Pt）に分類されている。好ましい元素には、ロジウム、コバルト、ニッケルおよび白金、特に白金が含まれる。前記元素の酸化数は、種類に応じて選択でき、制限されない。白金の酸化数は、0価、2価、4価などである場合が多い。

【0019】

周期表第VIII族金属源は、金属状であってもよいが、好ましくは周期表第VIII族元素の化合物である。

【0020】

周期表第VIII族元素の化合物には、例えば、無機酸塩（例えば、硝酸塩、硫酸塩、過ハロゲン酸塩、塩化水素酸、臭化水素酸などのハロゲン化水素酸塩など）、有機酸塩（例えば、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸などのスルホン酸塩、ホスホン酸塩、ギ酸、酢酸、プロピオン酸などの炭素数12以下のカルボン酸塩など）、ハロゲン化物（例えば、塩化物、臭化物など）、錯体（又は錯塩）などが含まれる。

【0021】

錯体を構成する配位子は、例えば、OH（ヒドロキソ）、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ基などのアルコキシ基、アセチル、プロピオニルなどのアシル基、メトキシカルボニル（アセタト）、エトキシカルボニルなどのアルコキシカルボニル基、アセチルアセトナト、シクロペンタジエニル基、ベンジリデン基、ベンジリデン アセトン、ベンジリデン アセチルアセトン、ベンジリデン アセトフェノン、シクロオクタジエンなどのシクロアルカジエン、塩素、臭素などハロゲン原子、CO、CN、酸素原子、H₂O（アコ）、ホスフィン（例えば、トリフェニルホスフィンなどのトリアリールホスフィン）、NH₃（アンミン）、NO、NO₂（ニトロ）、NO₃（ニトラト）、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ピリジン、フェナントロリンなどの窒素含有化合物などが挙げられる。錯体又は錯塩において、同種又は異種の配位子は一種又は二種以上配位していくてもよい。

【0022】

錯体又は錯塩としては、例えば、ジベンジリデンアセトン白金、ジベンジリデンアセチルアセトン白金、ジベンジリデンアセトフェノン白金などのジベンジリデンケトン白金、ジシクロオクタジエン白金、ジクロロビス(トリフェルホスфин)白金、テトラキス(トリフェニルホスфин)白金、酢酸ビス(トリフェニルホスфин)白金、硫酸ビス(トリフェニルホスфин)白金、ヘキサクロロ白金(IV)酸などの白金錯体又は錯塩、これらに対応する前記周期表VIII族元素の錯体又は錯塩が例示できる。

【0023】

このような周期表第VIII族元素を含む触媒は、パラジウム触媒と全く異なる挙動を示す。例えば、パラジウム触媒とトリアリールホスфин(トリフェニルホスфин)とを含む触媒系は、比較的高い触媒活性を示すものの、前記触媒系に、ピリジンなどの第三アミンを添加すると、オレフィンのカルボニル化反応において触媒活性が顕著に低下する(特開平4-215852号公報)。

【0024】

一方、有機ホスфинを含む触媒系において、前記パラジウム触媒に代えて周期表第VIII族の他の金属源(例えば、白金触媒など)を用いると、パラジウム触媒を含む触媒系とは逆に、トリフェニルホスфинなどの配位子が共存していても、第三級アミンの添加により、触媒活性および安定性が格段に向上するとともに、第三級アミンを共存させないと、触媒活性が殆ど発現しない。さらに、第三級アミン以外であっても、特定の電子供与度を有する電子供与性化合物、中でも塩基性化合物を用いても、触媒活性および安定性が格段に向上する。

【0025】

本発明の触媒系は配位子を含んでいる。この配位子は、前記周期表VIII族の金属化合物(錯体)を構成する配位子とは異なる場合が多い。配位子は、少なくとも1つのリン原子、ヒ素原子又はアンチモン原子を含んでいる場合が多く、前記周期表VIII族元素に対して配位可能である場合が多い。これらの配位子は、一種または二種以上組合せて使用できる。

【0026】

配位子は、前記式(I)で表されるように、窒素含有複素環基を含んでおらず

、特殊な化合物ではない。そのため、本発明の触媒系を構成する配位子は、容易に調製又は入手できる。式(I)において、アルキル基には、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル基などの炭素数1~10程度の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が含まれる。好ましいアルキル基には、例えば、炭素数1~6程度、特に炭素数1~4程度の低級アルキル基が含まれる。

【0027】

アルケニル基には、例えば、ビニル、アリル、イソプロペニル、2-メチル-1-プロペニル、1-ブテニル、2-ブテニル、1-ペンテニル、1-ヘキセニル、1-ヘプテニル、1-オクテニル、1-ノネニル、1-デセニルなどの炭素数2~10程度の直鎖状又は分岐鎖状アルケニル基が含まれる。好ましいアルケニル基には、例えば炭素数2~6、特に炭素数2~4程度のアルケニル基が含まれる。アルキニル基には、例えば、エチニル、プロピニル、1-ブチニル、2-ブチニル、1-ペンチニル、1-ヘキシニル、1-ヘプチニル、1-オクチニル、1-ノニニル、1-デシニルなどの炭素数2~10程度のアルキニル基が含まれる。

【0028】

シクロアルキル基には、例えば、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル基などの炭素数4~10程度のシクロアルキル基が含まれ、アリール基には、フェニル基、ナフチル基などが含まれる。

【0029】

これらのアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アリール基には、触媒活性を損わない種々の置換基、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ニトロ基、シアノ基などが置換していくてもよい。

【0030】

ハロゲン原子には、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子が含まれ、アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチ

ル、*t*-ブチル、ペンチル、ヘキシルなどの炭素数1～10程度、好ましくは炭素数1～6程度、特に炭素数1～4程度のアルキル基が例示できる。

【0031】

アルコキシ基には、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、*t*-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ基などの炭素数1～10程度、好ましくは炭素数1～6程度、特に炭素数1～4程度の低級アルコキシ基が含まれる。

【0032】

アルコキシカルボニル基には、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、イソブトキシカルボニル、*t*-ブトキシカルボニル、ペンチルオキシカルボニル、ヘキシルオキシカルボニル基などのアルコキシ部分の炭素数が1～10程度のアルコキシカルボニル基が含まれる。好ましいアルコキシカルボニル基にはアルコキシ部分の炭素数が1～6程度、特に1～4程度の低級アルコキシカルボニル基が含まれる。

【0033】

アシル基としては、例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、イソバレリル、ピバロイル基などの炭素数1～6程度のアシル基が例示できる。

【0034】

R^2 と R^3 は互いに結合して、メチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピリデン、テトラメチレンなどのC₁₋₁₀程度のアルキレン基を形成し、原子Aを含む環、例えば、リン原子とともに炭素数3～10程度のホスファシクロアルキレン基を形成してもよい。

【0035】

前記式(I)において、好ましいAはリン原子又はヒ素原子、特にリン原子であるのが好ましい。

【0036】

好ましい配位子には、有機リン化合物、有機ヒ素化合物、特に有機ホスフィン

が含まれる。有機ホスフィンは、第1ホスフィン（例えば、メチルホスフィン、エチルホスフィン、プロピルホスフィン、イソプロピルホスフィン、イソブチルホスフィン、イソアミルホスフィン、フェニルホスフィン、シクロヘキシリホスフィンなど）、第2ホスフィン（例えば、ジメチルホスフィン、ジエチルホスフィン、ジイソプロピルホスフィン、ジ-n-ブチルホスフィン、ジイソアミルホスフィン、ジフェニルホスフィン、ジシクロヘキシリホスフィンなど）や第3ホスフィンのいずれであってもよい。好ましい有機ホスフィンには第3有機ホスフィンや第3有機アルシンが含まれる。

【0037】

前記有機ホスフィンにおいて、 $R^1 \sim R^3$ が、それぞれ置換基を有していてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、又はアリール基である場合が多い。特に好ましい有機ホスフィンは、 $R^1 \sim R^3$ のうち少なくとも1つの置換基がフェニル基や置換フェル基などのアリール基で構成されている。また、アリール基とともに R^2 と R^3 との結合により形成されるアルキレン基も好ましい。

【0038】

好ましい有機ホスフィン（第3有機ホスフィン）としては、例えば、トリフェニルホスフィン、トリ（4-メチルフェニル）ホスフィン、トリ（3, 5-ジメチルフェニル）ホスフィン、トリ（2, 4, 6-トリメチルフェニル）ホスフィン、トリ（4-メトキシフェニル）ホスフィン、トリ（3, 5-ジメトキシフェニル）ホスフィン、トリ（4-クロロフェニル）ホスフィン、トリ（3, 5-ジクロロフェニル）ホスフィンなどの置換基を有していてもよいトリアリールホスフィン；メチルジフェニルホスフィン、エチルジフェニルホスフィン、プロピルジフェニルホスフィン、ブチルジフェニルホスフィンなどのモノ C_{1-10} アルキルジアリールホスフィン；ジメチルフェニルホスフィン、ジエチルフェニルホスフィン、ジブチルフェニルホスフィンなどのジ C_{1-10} アルキルモノアリールホスフィン；トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリアミルホスフィン、トリヘキシリホスフィンなどのトリ C_{1-10} アルキルホスフィン；シクロペンチルジフェニルホスフィン、シクロヘキシリジフェニルホス

フィンなどのモノ C_{4-10} シクロアルキルジアリールホスфин；ジシクロペンチルフェニルホスфин、ジシクロヘキシルフェニルホスфинなどのジ C_{4-10} シクロアルカルモノアリールホスфин；トリシクロペンチルホスфин、トリシクロヘキシルホスфинなどのトリ C_{4-10} シクロアルキルホスфин；エタン-1, 2-ジイルビスジフェニルホスфин、エタン-1, 2-ジイルビス[ビス(トリフルオロメチル)ホスфин]、エテン-1, 2-ジイルビスジフェニルホスфин、エチン-1, 2-ジシリビスジフェニルホスфин、1, 2-フェニレンビスジフェニルホスфин、ヘキサフルオロシクロペンテン-1, 2-ジイルビスジフェニルホスфин、テトラフルオロシクロブテン-1, 2-ジイルビスジフェニルホスфин、オクタフルオロシクロヘキセン-1, 2-ジイルビスジフェニルホスфин、1, 4-ジフェニル-1, 4-ジホスファシクロヘキサン、ビス(1, 2-ジフェニル)ホスフィノメチルシクロブタンなどが例示される。

【0039】

なお、配位子として、上記例示のリン化合物に対応するヒ素化合物（特に第3有機アルシン）およびアンチモン化合物（特に第3有機スチビン）も好適に用いることができる。

【0040】

触媒系を構成する電子供与性化合物としては、電子供与度 $\Delta \nu D$ が2以上の化合物が使用される。前記電子供与度 $\Delta \nu D$ は、ベンゼンを基準物質として、液状化合物中に加えた重水素化したメタノール(0.4モル/L)のO-D非会合性伸縮振動の波数($2400 - 2700\text{ cm}^{-1}$)のシフト値を意味し、「メタノールDに対する電子供与度(electron donability) $\Delta \nu D$ 」と定義される。電子供与性化合物は、前記周期表VIII族元素に対して配位性を有するようである。

【0041】

このような電子供与性化合物には、例えば、アミン類、イミン類、アミド類、スルホキシド類、アルデヒド類、エーテル類、ケトン類、ラクトン類、エステル類、ニトリル類、ニトロ化合物、芳香族炭化水素類、脂肪族炭化水素類などが含まれる。これらの電子供与性化合物は一種又は二種以上組合せて使用できる。

【0042】

なお、前記電子供与度 $\Delta \nu D$ の値は、例えば、「有機化学反応における溶媒効果」妹尾・新井共著、産業図書（株）、昭和51年4月25日発行などを参照できる。また、以下に例示する電子供与性化合物において、参考までに電子供与度 $\Delta \nu D$ の値を括弧内に示す。

【0043】

アミン類としては、例えば、メチルアミン、エチルアミン（233）、n-プロピルアミン（230）、n-ブチルアミン、ジエチルアミン、ジn-プロピルアミン（242）、ジブチルアミン、トリエチルアミン（238）などの脂肪族アミン；シクロヘキシリルアミンなど脂環族アミン；アニリン（158）、N-メチルアニリン（151）、N,N-ジメチルアニリン（148）などの芳香族アミン；ジメタノールアミン、トリメタノールアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミン、ブタノールアミン、ジブタノールアミン、トリブタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノールなどのアルカノールアミン；モルホリン、N-メチルピロリドン、ピロール、イミダゾール、1-メチルイミダゾール、ピリジン（168）、 α -ピコリン（183）、 β -ピコリン、 γ -ピコリン（160）、2,3-ルチジン、2,4-ルチジン、2,5-ルチジン、2,6-ルチジン、3,4-ルチジン、3,5-ルチジン、2-エチルピリジン、3-エチルピリジン、4-エチルピリジン（179）、2,3,4-トリメチルピリジン、2,4,6-トリメチルピリジン、ビピリジン、o-トルイジン（145）、ピペリジン（240）、4-ビニルピリジン（193）、ピラジン、ピリミジン、キノリン、イソキノリンなどの複素環式アミンなどが挙げられる。なお、アミン類には、アミノ基、置換アミノ基（例えば、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基など）、第4アンモニウム基などの塩基性基を有する樹脂やイオン交換樹脂（例えば、ピリジンとホルムアルデヒドの反応により生成するピリジン樹脂などのアミン樹脂など）も含まれる。

【0044】

好みしいアミン類には、第2級アミンおよび第3級アミン、特に窒素原子をへ

テロ原子として含む複素環式アミン（例えば、ピリジンやイミダゾールなど）又はその誘導体、アルカノールアミン類などが含まれる。複素環式化合物の誘導体としては、例えば、炭素数1～4程度のアルキル基を有する化合物（例えば、ピコリン、ルチジン、ビビリジン、1-メチルイミダゾールなど）などが含まれる。複素環式アミンは、ピリジン又はその誘導体のように、芳香族性を有する場合が多い。

【0045】

イミン類には、例えば、エチレンイミン（237）、N-フェニルエチレンイミン（186）などが挙げられる。アミド類には、例えば、ホルムアミド、アセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド（107）、N, N-ジメチルアセトアミド（113）、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホアミドなどが含まれる。スルホキシド類には、例えば、ジメチルスルホキシド（141）、スルホラン、2-メチルスルホラン、3-メチルスルホランなどが含まれる。

【0046】

アルデヒド類としては、例えば、アセトアルデヒド（79）、プロピオンアルデヒド（85）、n-ブチルアルデヒド（83）、アクロレイン（122）、メタクロレイン、クロトンアルデヒド（75）などの脂肪族アルデヒド、ベンズアルデヒド（53）などの芳香族アルデヒドなどが例示される。

【0047】

エーテル類には、例えば、ジエチルエーテル（78）、ジ-n-プロピルエーテル（73）、ジイソプロピルエーテル（75）、エチル n-ブチルエーテル（77）、エチルビニルエーテル（31）、n-ブチルビニルエーテル（33）、イソブチルビニルエーテル（33）、ジアリルエーテル（66）、1, 2-ジメトキシエタン（71）、セロソルブ、カルビトール、ジグライム、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなどの鎖状エーテル；アニソール（26）、フェネトール（25）、1, 2-ジメトキシベンゼン、ジフェニルエーテルなどの芳香族エーテル；プロピレンオキサイド（59）、スチレンオキサイド（51）、3, 3-ビスクロロメチルオキセタン（78）、フラン（4）、テトラヒドロフラン（90）、1, 3-ジオキソラン（

58)、2-メチル-1, 3-ジオキソラン(61)、4-メチル-1, 3-ジオキソラン(56)、2-フェニル-1, 3-ジオキソラン(56)、4-クロロメチル-1, 3-ジオキソラン(43)、テトラヒドロピラン(93)、1, 4-ジオキサン(77)などの環状エーテルなどが挙げられる。

【0048】

これらのエーテル類のうち、置換基を有していてもよいアリール基を有する芳香族エーテル(例えば、アニソールなど)又は鎖状エーテル(例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテルなど)を用いる場合が多い。

【0049】

ケトン類としては、例えば、アセトン(64)、メチルエチルケトン(57)、ジエチルケトン(56)、ジイソプロピルケトン、メチルビニルケトン(89)などの脂肪族ケトン、シクロヘキサノン(66)などの脂環族ケトン、アセトフェノン(56)などの芳香族ケトンなどが挙げられる。ラクトン類には、 β -プロピオラクトン(34)、 γ -アブチロラクトン(66)、 ε -カプロラクトン(82)などが含まれる。

【0050】

エステル類には、例えば、酢酸メチル(36)、酢酸エチル(39)、クロロ酢酸メチル(27)、酢酸ブチル、ジクロロ酢酸メチル(23)、プロピオン酸メチル(33)、プロピオン酸エチル(32)、イソ酢酸メチル(32)などの有機カルボン酸アルキルエステル；酢酸ビニル(21)などのビニルエステル；アクリル酸メチル(30)、アクリル酸エチル(33)、メタクリル酸メチル(37)、クロトン酸メチル、クロトン酸エチルなどの不飽和カルボン酸のアルキルエステルなどが挙げられる。これらのエステル類のうち、不飽和カルボン酸のアルキルエステル(例えば、メタクリル酸メチル、クロトン酸メチル)などを用いても、反応は円滑に進行する。

【0051】

ニトリル類には、例えば、アセトニトリル(49)、プロピオニトリル(52)、ブチロニトリル、アクリロニトリル(37)、ベンゾニトリル(38)などが含まれる。ニトロ化合物としては、例えば、ニトロメタン(6)、ニトロエタン

(8) などの脂肪族ニトロ化合物、ニトロベンゼン(21)などの芳香族ニトロ化合物などが挙げられ、芳香族炭化水素類には、例えば、トルエン(2)、キシレン(4)、エチルベンゼン(4)、スチレン(2)、 α -メチルスチレン(4)、 p -メチルスチレン(2)などが挙げられ、脂肪族炭化水素類には、塩化工チレン(2)などが含まれる。

【0052】

これらの化合物のうち電子供与度 $\Delta \nu D$ が4~250、好ましくは10~230程度（例えば、20~200程度）の化合物を用いる場合が多い。また、好ましい電子供与性化合物には、電子供与度 $\Delta \nu D$ が30~250、好ましくは50~250程度（例えば、100~250程度）の化合物も含まれる。また、触媒系の調製工程を簡略化するため、前記電子供与性化合物を反応溶媒として使用する場合も多い。

【0053】

これらの化合物のうち、反応操作性などの点からビニル化合物以外の化合物（非重合性化合物）であって、カルボニル化反応に悪影響を及ぼさない化合物、例えば、第三級アミンなどのアミン類、アミド類、スルホキシド類、エーテル類、ケトン類、エステル類、ニトリル類、ニトロ化合物、芳香族炭化水素など（特にアミン類、エーテル類、エステル類、芳香族炭化水素など）を使用する場合が多い。

【0054】

これらの電子供与性化合物のうち、塩基性化合物、例えば、アミン類、イミド類、アミド類などが好ましい。特に、パラジウムを除く第VIII族金属源と組み合わせて塩基性化合物（特に第二級アミンおよび第三級アミン）を用いると、触媒活性を顕著に向上できる場合が多い。そのため、触媒系は、アミン類、イミド類、アミド類からなる群から選択された塩基性化合物を含むのが好ましい。さらに、これらの塩基性化合物と、エーテル類及び／又はエステル類を組み合わせて使用すると、転化率や選択率が高まる場合がある。

【0055】

本発明の触媒系においては、金属源(1)の種類に応じて、配位子(2)と、

電子供与性化合物(3)とを適宜組み合わせることができる。例えば、パラジウムを除く第VIII族金属源(1)と、配位子(2)としての有機ホスフィンとを組み合わせても、有機ホスフィンの種類により触媒の安定性や活性が低下することはない。そのため、有機ホスフィンは前記電子供与度 $\Delta \nu D$ が2以上の化合物(3)と適当に組合せて使用できる。例えば、有機ホスフィンとしてトリアリールホスフィンを用いる場合、前記電子供与度 $\Delta \nu D$ を有する化合物として、窒素含有化合物又は塩基性化合物(例えば、前記ピリジン又はピリジン誘導体などのアミン化合物)と組合せると、安定性のみならず触媒活性を顕著に向かうことができる。

【0056】

本発明の触媒系は、さらに(4)酸を含んでいてもよい。前記酸には、種々のプロトン酸(無機酸および有機酸)およびルイス酸が含まれる。プロトン酸には、例えば、硫酸、ハロゲン化水素酸、硝酸、リン酸、スルホン酸(アリールスルホン酸、アルキルスルホン酸など)、ホスホン酸、カルボン酸、過ハロゲン酸、ヘテロポリ酸などが含まれる。これらの酸は一種又は二種以上使用できる。前記酸(4)はプロトン源として機能するようである。そのため、ルイス酸を用いる場合、他のプロトン源と併用する場合が多い。

【0057】

前記プロトン酸のうち無機化合物としては、例えば、硫酸；塩化水素酸、臭化水素酸などのハロゲン化水素酸；リン酸(例えば、オルトリニン酸、ピロリン酸など)；過塩素酸などの過ハロゲン酸；リンモリブデン酸、ケイタングステン酸、バナドモリブデン酸などのV、W又はMoを含むヘテロポリ酸などが挙げられる。

【0058】

プロトン酸のうち有機化合物には、例えば、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などの置換基を有していてもよいアリールスルホン酸；メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、t-ブチルスルホン酸、2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、トリクロロメタンスルホン酸などの置換基を有していてもよいアルキルスルホン酸；ベンゼンホスホン酸などのホスホン酸；クロロ酢酸、ジクロロ酢

酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、n-酪酸、イソ酪酸、ピバリン酸、吉草酸、カブロン酸、カブリル酸、カブリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、シウ酸などの置換基を有していてもよい飽和脂肪族カルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸などの脂環族カルボン酸、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などの芳香族カルボン酸、アクリル酸、メタクリル酸、プロピオール酸、クロトン酸、マレイイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、オレイン酸などの不飽和脂肪族カルボン酸などのカルボン酸；アスパラギン酸、グルタミン酸などのアミノ酸などが挙げられる。前記酸は酸性イオン交換樹脂、例えば、スルホン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基などを有するイオン交換樹脂などであってもよい。

【0059】

ルイス酸には、例えば、 $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$ 、 BF_3 、 $AlCl_3$ 、 $SnCl_4$ 、 $SnCl_2$ 、 $TiCl_4$ 、 $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ 、 NbF_5 、 TaF_5 、 PF_5 、 AsF_5 、 SbF_5 などの、周期表第IIIB族、第IVA族、第VIB族、第VA族または第VIB族元素のハロゲン化物若しくはその錯化合物、又はアルコキシド（例えば C_{1-5} アルコキシド等）などが含まれる。

【0060】

なお、酸は配位性アニオンを有する場合が多い。好ましい酸にはプロトン酸、例えば、p-トルエンスルホン酸などのアリールスルホン酸、炭素数1～10程度、好ましくは炭素数1～6程度、さらに好ましくはメタンスルホン酸などの炭素数1～4程度のアルキルスルホン酸；脂肪族カルボン酸、好ましくは炭素数2～10程度の脂肪族不飽和カルボン酸；無機酸（硫酸、ハロゲン化水素酸、リン酸など）が含まれる。

【0061】

本発明の触媒系は、均一触媒、不均一触媒のいずれであってもよい。液相反応を利用する場合、触媒系は均一系である場合が多い。また、必要に応じて、触媒系は、活性炭、アルミナ、シリカなどの担体に前記触媒成分が担持された固体触媒を構成してもよい。触媒系を構成する各成分の割合は、各触媒成分の種類など

に応じて、触媒活性および安定性を損わない範囲で選択できる。

【0062】

有機ホスフィンなどの配位子の割合は、例えば、前記周期表第VIII族金属源1モルに対して、0.1～1000モル、好ましくは0.5～500モル、さらに好ましくは1～100モル程度であり、1～50モル程度である場合が多い。酸（プロトン源としてのプロトン酸など）の割合は、例えば、前記周期表第VIII族金属源1モルに対して、0.1～1000モル、好ましくは1～500モル、さらに好ましくは5～250モル程度であり、1～100モル程度である場合が多い。

【0063】

プロトン酸などの酸1モルに対する有機ホスフィンなどの配位子の割合は、特に限定されず、例えば、0.01～50モル、好ましくは0.02～10モル、好ましくは0.05～5モル程度であり、0.03～3モル程度である場合が多い。

【0064】

電子供与性化合物の量は、前記第VIII族金属源1モルに対して、1～10000モル、好ましくは5～50000モル、さらに好ましくは10～10000モル程度である。電子供与性化合物の量は、前記第VIII族金属源1モルに対して、10～10000モル（例えば、50～7000モル）、特に100～5000モル程度である場合が多い。なお、電子供与性化合物は反応溶媒として用いることができ、この場合に、電子供与性化合物の使用量は、前記第VIII族金属源1モルに対して過剰量であればよい。また、電子供与性化合物を反応溶媒として用いない場合には、電子供与性化合物の量は、前記第VIII族金属源1モルに対して、2～200モル、好ましくは5～100モル、さらに好ましくは10～50モル程度である場合が多い。電子供与性化合物は、反応溶媒として使用する場合が多い。

【0065】

本発明の触媒系は、不飽和炭化水素類のカルボニル化において高い活性および安定性を示す。そのため、本発明の触媒系は、アセチレン系不飽和化合物または

オレフィン系不飽和化合物をカルボニル化する上で有用である。

【0066】

本発明の方法では、前記触媒系の存在下、アセチレン系不飽和化合物またはオレフィン系不飽和化合物と一酸化炭素とを反応させ、カルボニル化反応生成物を製造する。

【0067】

アセチレン系またはオレフィン系不飽和化合物は、好ましくは非対称のアセチレン系化合物またはオレフィン系化合物、さらに好ましくは α -アセチレン系化合物、 α -オレフィン系化合物又はアレン系化合物である。アセチレン系不飽和化合物の炭素数は、通常、2~30程度、好ましくは2~20、特に2~10程度であり、オレフィン系不飽和化合物及びアレン系化合物の炭素数は、例えば、2~30、好ましくは2~20、特に2~10程度である。これらの不飽和炭化水素には、置換基を有していてもよいアルキン、アルケン（オレフィン）、又はシクロアルケン、シクロアルカジエンや橋かけ式不飽和炭化水素が含まれる。不飽和炭化水素は、1分子中に三重結合と二重結合とを有していてもよく、二重結合を2個以上有していてもよい。

【0068】

前記不飽和化合物は、種々の置換基、例えば、フッ素、塩素、臭素などのハロゲン原子；シクロヘプチル、シクロヘキシル、シクロオクチルなどのC1-10シクロアルキル基；フェニル、ナフチルなどのアリール基；ベンジル、フェネチルなどのアラルキル基；シアノ基；ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、イソバレリル、ピバロイル基などの炭素数1~7程度のアシル基；アセトキシ基などのアルキル部分の炭素数1~6程度のアシルオキシ基；ヒドロキシル基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、t-ブトキシなどの炭素数1~6程度のアルコキシ基；トリフルオロメチル、トリクロロメチル基などのハロアルキル基；トリフルオロメトキシ、トリクロロメトキシ基などのハロアルコキシ基；カルボキシル基；アルキル部分の炭素数が1~6程度のアルコキシカルボニル基；アミノ基、モノアルキルアミノ基やジアルキルアミノ基などのN-置換アミノ基；アミド基、アセトアミド基などのN-置換アミド

基などを有していてもよい。

【0069】

アルキンとしては、例えば、アセチレン、プロピン、1-ブチン、2-ブチン、1-ペンチン、1-ヘキシン、1-ヘプチン、1-オクチン、2-オクチン、4-オクチン、1,7-オクタジイン、5-メチル-3-ヘプチン、4-プロピル-2-ペンチン、1-ノニン、フェニルアセチレン、ベンジルエチエンおよびシクロヘキシリエチエンなどが例示できる。

【0070】

アルケンには、例えば、エチレン、プロピレン、フェニルエチレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、3-メチルペンテン-1、4-メチルペンテンホヌ、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、2-オクテン、4-オクテン、アレン、シクロヘキセンおよびノルボルナジエンなどが含まれる。

【0071】

一酸化炭素としては、純粋な一酸化炭素を用いてもよく、窒素、ヘリウム、アルゴン、二酸化炭素などの不活性ガスで希釈した一酸化炭素を使用してもよい。

【0072】

前記不飽和化合物は単独でカルボニル化してもよく、他の反応剤（例えば、水素または脱離可能な水素原子を有する求核性化合物）の存在下でカルボニル化してもよい。脱離可能な水素原子を有する求核性化合物には、アルコール類などのヒドロキシリ基を有する化合物、水、カルボン酸が含まれる。また、アルコール類にはシラノールも含まれる。

【0073】

アルコール類は、脂肪族、脂環式、芳香族アルコールやフェノール類であってもよく、一価又は多価アルコールであってもよい。アルコール類は、前記不飽和化合物の項で述べた置換基のうち、ヒドロキシリ基を除く1又は2以上の置換基を有していてもよい。

【0074】

一価アルコール類には、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-メチルプロパン-

1-オール、2-メチルプロパン-2-オール、1-ヘキサノール、1-オクタノール、2-エチルヘキサノール、ステアリルアルコール、アリルアルコール、クロチルアルコール、プロパルギルアルコールなどの脂肪族アルコール；シクロペニタノール、シクロヘキサノール、4-メチルシクロヘキサノール、シクロヘキセン-1-オール、シクロヘプタノール、シクロオクタノール、ボルネオールなどの脂環族アルコール；ベンジルアルコール、サリチルアルコール、ベンズヒドロール、フェネチルアルコールなどの芳香族アルコールなどが含まれる。フェノール類には、フェノール、アルキルフェノール、レゾルシノール、カテコール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンなどが含まれる。

【0075】

多価アルコールには、例えば、エチレンギリコール、プロピレンギリコール、ジエチレンギリコール、ポリエチレンギリコール、ジプロピレンギリコール、ポリプロピレンギリコール、トリメチレンギリコール、テトラメチレンギリコール、1, 6-ヘキサンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン(2, 2-ビスヒドロキシメチル-1-ブタノール)、ペンタエリスリトール、1, 2-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、多糖類(例えば、グルコース、フルクトース、マンノース、ガラクトース、サッカロース、アルドキノース、アルドペントース、アルトロース、アロース、タロース、グロース、イドース、リボース、アラボノース、キシロース、リキソース、エリトロース、トレオースおよびセルロースなど)などが含まれる。

【0076】

好ましいアルコール類には、炭素数1~20程度、特に1~10程度の一価アルコールが含まれる。アルコール類としては、脂肪族飽和アルコールを使用する場合が多い。

【0077】

前記カルボン酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、n-酪酸、イソ酪酸、ピバリン酸、吉草酸、カプロン酸、カブリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸などの脂肪族カルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸などの脂環族カルボン酸、安息鈎酸、フタル酸、イソフタ

ル酸、テレフタル酸などの芳香族カルボン酸、アクリル酸、メタクリル酸、プロピオール酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、オレイン酸などの不飽和カルボン酸などが例示される。カルボン酸は、脂肪族カルボン酸、好ましくは炭素数2～20程度、さらに好ましくは炭素数2～18程度のカルボン酸、特に炭素数2～10程度のカルボン酸である場合が多い。

【0078】

前記カルボニル化反応においては、反応剤の種類に応じて、オレフィン系不飽和化合物およびアセチレン系不飽和化合物に対応する化合物が生成する。例えば、反応剤として水を用いる場合には、カルボニル化反応により、オレフィン系不飽和化合物およびアセチレン系不飽和化合物に対応して、カルボン酸および α 、 β -不飽和カルボン酸などの不飽和カルボン酸が生成する。また、アルコールを使用する場合には、前記カルボン酸および不飽和カルボン酸に対応するエステルが生成する。さらに、カルボン酸を用いる場合には、前記カルボン酸および不飽和カルボン酸に対応する酸無水物が生成する。

【0079】

例えば、オレフィン系不飽和化合物としてエチレンを用い、反応剤（求核性化合物）としてメタノール又は水を用いると、一酸化炭素との反応により、プロピオン酸メチル又はプロピオン酸を生成させることができる。オレフィン系不飽和化合物として、アレンを用い、反応剤（求核性化合物）としてメタノール又は水を用いると、一酸化炭素との反応により、メタクリル酸メチル又はメタクリル酸を生成させることができる。また、アセチレン系不飽和化合物としてプロピン、反応剤（求核性化合物）としてメタノール又は水を用いると、一酸化炭素との反応により、メタクリル酸メチル又はメタクリル酸を生成させることができる。

【0080】

従って、本発明の方法において、反応剤の種類は目的化合物に応じて選択できるが、水、アルコールまたは有機カルボン酸である場合が多い。

【0081】

カルボニル化反応における各成分の割合は広い範囲で選択でき、例えば、前記触媒系の割合は、アセチレン系又はオレフィン系不飽和化合物に対して0.01

～15重量%、好ましくは0.1～10重量%程度であり、0.5～8重量%程度である場合が多い。

【0082】

一酸化炭素の割合は、例えば、アセチレン系又はオレフィン系不飽和化合物1モルに対して、例えば、0.1～100モル（例えば、1～20モル）、好ましくは0.8～10モル（例えば1.2～10モル）、さらに好ましくは1.0～5モル（例えば1.5～5モル）程度である。一酸化炭素は、アセチレン系又はオレフィン系不飽和化合物1モルに対して、過剰モル（例えば1～20モル程度）用いる場合が多い。反応剤（前記求核性化合物）の使用量は、例えば、アセチレン系又はオレフィン系不飽和化合物1モルに対して、0.1～100モル（例えば1.0～20モル）、好ましくは0.8～10モル（例えば1.2～10モル）、さらに好ましくは1.0～5モル（例えば1.5～5モル）程度であり、水を反応剤として用いる場合には、前記不飽和化合物1モルに対して0.5～10モル程度であってもよい。なお、反応剤は反応溶媒として使用することもできる。

【0083】

反応は、不活性な有機溶媒中で行なってもよい。有機溶媒としては、例えば、ヘキサン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼンなどの芳香族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、これらの混合溶媒など挙げられる。なお、溶媒として前記電子供与性化合物や反応剤を用いる場合には、上記有機溶媒を使用する必要はない。

【0084】

カルボニル化反応は、例えば、10～250℃（例えば10～200℃）、好ましくは25～200℃程度の温度で、常圧～150気圧程度（好ましくは常圧～100気圧、通常、10～70気圧程度）で行なう場合が多い。反応は、バッチ式、セミバッチ式や連続式などの慣用の方法で行なうことができ、液相又は気相で行なうことができる。前記触媒系は、安定性が高いので液相系、特に均一液相系で使用する場合が多い。

【0085】

反応終了後、反応生成物は、慣用の方法、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組合せた分離手段により、容易に分離精製できる。

【0086】

【発明の効果】

本発明の触媒系は、パラジウム以外の周期表第VIII族金属源と配位子と特定の電子供与性化合物とを触媒成分として含んでいるので、特殊なホスフィンを用いなくても安定性を高めることができるとともに、カルボニル化反応において、高い触媒活性を示す。そのため、前記カルボニル化触媒系を利用すると、アセチレン系又はオレフィン系不飽和化合物のカルボニル化により、カルボン酸、カルボン酸エステルなどのカルボニル化生成物を安定な液相系で高い転化率および選択率で生成できる。また、メタクリル酸メチルなどの α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸又はその誘導体を高い転化率および選択率で製造することもできる。

【0087】

【実施例】

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例により限定されるものではない。

【0088】

実施例1

ステンレス製オートクレーブ（内容積300ml）に、ジベンリジデンアセトン白金（0）0.25ミリモル、トリフェニルホスフィン1ミリモル、メタンスルホン酸10ミリモル、ピリジン48g（609ミリモル）およびメタノール20g（624ミリモル）を装入した。次いで、オートクレーブから空気を追い出した後、プロピン300ミリモル、一酸化炭素600ミリモルを導入し、オートクレーブを密封して加熱し、60気圧、100°Cの温度で1時間反応させた。

【0089】

反応生成物をガスクロマトグラフィーによって分析したところ、プロピンの転化率35.6%であり、選択率96.9%でメタクリル酸メチルが生成した。また、反応後の混合液を調べたところ、沈澱物などは全くなく、均一であった。

【0090】

比較例1

溶媒としてのピリジンに代えて、反応原料であるメタノールを使用する以外、実施例1の方法と同様にして反応させたところ、メタクリル酸メチルは痕跡量しか検出されなかった。

【0091】

比較例2

ステンレス製オートクレーブ（内容積300ml）に、塩化パラジウム(II)0.05ミリモル、トリフェニルホスфин2ミリモル、メタンスルホン酸2ミリモル、ピリジン0.2g（2ミリモル）およびメタノール3.96g（124ミリモル）を装入した。次いで、オートクレーブから空気を追い出した後、プロピン300ミリモル、一酸化炭素600ミリモルを導入し、オートクレーブを密封して加熱し、60気圧、63℃の温度で1時間反応させた。

【0092】

反応生成物をガスクロマトグラフィーによって分析したところ、プロピンの転化率は3.7%と僅かであり、メタクリル酸メチルは選択率52.7%で生成した。また、反応後の混合液を調べたところと、金属パラジウムのメタル化による沈殿物が生成していた。

【0093】

比較例3

ピリジン0.2gに代えてメタノール0.2g（合計4.16g）を用いる以外、比較例2と同様にして反応させたところ、プロピンの転化率は約30%であり、メタクリル酸メチルは選択率約80%で生成した。また、反応後の混合液を調べたところと、金属パラジウムのメタル化による沈殿物が生成していた。

【0094】

実施例2

ステンレス製オートクレーブ（内容積300ml）に、ジベンリジデンアセトン白金(0)2.5ミリモル、トリフェニルホスфин10ミリモル、メタンスルホン酸10ミリモル、ピリジン4.8g（609ミリモル）およびメタノール2

0 g (624ミリモル) を装入した。次いで、オートクレーブから空気を追い出した後、プロピン300ミリモルおよび一酸化炭素600ミリモルを導入し、オートクレーブを密封して加熱し、60気圧、100℃の温度で30分間反応させた。

【0095】

反応生成物をガスクロマトグラフィーによって分析したところ、プロピンの転化率は98.7%であり、選択率99.0%でメタクリル酸メチルが生成した。また、反応後の混合液を調べたところ、沈殿物などは全く見られず、均一であった。

【0096】

実施例3

ステンレス製オートクレーブ（内容積300ml）に、ジベンリジデンアセトン白金(0)0.25ミリモル、トリフェニルホスфин10ミリモル、メタンスルホン酸10ミリモル、 α -ピコリン30gおよびメタノール20g (624ミリモル) を装入した。次いで、オートクレーブから空気を追い出した後、プロピン300ミリモルおよび一酸化炭素600ミリモルを導入し、オートクレーブを密封して加熱し、60気圧、100℃の温度で1時間反応させた。

【0097】

反応生成物をガスクロマトグラフィーによって分析したところ、プロピンの転化率は14.0%であり、選択率95.3%でメタクリル酸メチルが生成した。反応混合液を調べたところ、沈殿物などは全く見られず、均一であった。

【0098】

実施例4

ピリジン48gに代えて2,6-ルチジン30gを用い、トリフェニルホスфинの使用量を10ミリモルとする以外、実施例1と同様に反応させたところ、プロピンの転化率は7.7%であり、選択率91.9%でメタクリル酸メチルが生成した。反応混合液を調べたところ、沈殿物などは全く見られず、均一であった。

【0099】

実施例 5

ピリジン 4.8 g に代えて 1-メチルイミダゾール 3.0 g を用い、トリフェニルホスフィンの使用量を 1.0 ミリモルとする以外、実施例 1 と同様にして反応させたところ、プロピンの転化率は 11.5 % であり、選択率 89.5 % でメタクリル酸メチルが生成した。反応混合液を調べたところ、沈澱物などは全く見られず、均一であった。

【0100】

実施例 6

ピリジン 4.8 g に代えて アニソール 3.0 g を用い、トリフェニルホスフィンの使用量を 1.0 ミリモルとする以外、実施例 1 と同様にして反応させたところ、プロピンの転化率は 4.0 % であり、選択率 82.0 % でメタクリル酸メチルが生成した。反応混合液を調べたところ、沈澱物などは全く見られず、均一であった。

【0101】

実施例 7

ピリジン 4.8 g に代えて キシレン 3.0 g を用い、トリフェニルホスフィンの使用量を 1.0 ミリモルとする以外、実施例 1 と同様にして反応させたところ、プロピンの転化率は 8.6 % であり、選択率 71.4 % でメタクリル酸メチルが生成した。反応混合液を調べたところ沈澱物などは全く見られず、均一であった。

【0102】

実施例 8

トリフェニルホスフィン 1 ミリモルに代えて、トランスビス 1, 2-ジフェニルホスフィノメチルシクロブタン 5 ミリモルを用いる以外、実施例 1 と同様にして反応させたところ、プロピンの転化率は 21.9 % であり、選択率 90.5 % でメタクリル酸メチルが生成した。反応混合液を調べたところ、沈澱物などは全く見られず、均一であった。

【0103】

比較例 4

ステンレス製オートクレーブ（内容積 300 ml）に、ジベンジリデンアセト

ン白金(0)0.25ミリモル、2-ピリジルフェニルホスフィン1ミリモル、メタンスルホン酸10ミリモル、メタノール68g(2122ミリモル)を装入した。次いで、オートクレーブから空気を追い出した後、プロピン300ミリモル、一酸化炭素600ミリモルを導入し、オートクレーブを密封して加熱し、100℃の温度で1時間反応させた。反応生成物をガスクロマトグラフィーによつて分析したところ、プロピンの転化率は8%であり、選択率21%でメタクリル酸メチルが生成した。

【0104】

実施例9

反応温度を120℃に変更した以外、実施例1と同様に反応させたところ、プロピンの転化率は48%であり、選択率98.6%でメタクリル酸メチルが生成した。反応後の混合液を調べたところ、沈殿物などは全く見られず、均一であった。

【0105】

実施例10

ステンレス製オートクレーブ(内容積300ml)に、ジベンジリデンアセトン白金0.63ミリモル、トリフェニルホスフィン1ミリモル、硫酸10ミリモル、ピリジン1.6g(20.2ミリモル)、クロトン酸メチル38.4g(384ミリモル)およびメタノール20g(624ミリモル)を装入した。次いで、オートクレーブから空気を追い出した後、プロピン300ミリモル、一酸化炭素600ミリモルを導入し、オートクレーブを密封して加熱し、60気圧、150℃の温度で10分間反応させた。

【0106】

反応生成物をガスクロマトグラフィーによって分析したところ、プロピンの転化率38.0%であり、選択率94.2%でメタクリル酸メチルが生成した。また、反応後の混合液を調べたところ、沈殿物などは全くなく、均一であった。

【0107】

実施例11

ジベンジリデンアセトン白金0.63ミリモル、トリフェニルホスフィン1ミ

リモル、硫酸20ミリモル、ピリジン9.5g(120ミリモル)、クロトン酸メチル30.5g(305ミリモル)およびメタノール20g(624ミリモル)を用いる以外は、実施例10と同様に反応させたところ、プロピンの転化率は41.1%であり、選択率99.7%でメタクリル酸メチルが生成した。反応後の混合液を調べたところ、沈殿物などは全くなく、均一であった。

【0108】

実施例12

ジベンジリデンアセトン白金0.65ミリモル(白金濃度として0.02重量%)、トリフェニルホスフィン1ミリモル、塩化水素3.6g(0.1モル)、ピリジン40g(506ミリモル)およびメタノール20g(624ミリモル)を用いる以外は、実施例10と同様に反応させたところ、プロピンの転化率は46.7%であり、選択率97.8%でメタクリル酸メチルが生成した。反応後の混合液を調べたところ、沈殿物などは全くなく、均一であった。

【0109】

実施例13

ジベンジリデンアセトン白金0.63ミリモル(白金濃度として0.02重量%)、トリフェニルホスフィン1ミリモル、メタンスルホン酸10ミリモル、ピリジン1.6g(20.2ミリモル)、クロトン酸メチル38.4g(384ミリモル)およびメタノール20g(624ミリモル)を用いる以外は、実施例10と同様に反応させたところ、プロピンの転化率は53.4%であり、選択率96.6%でメタクリル酸メチルが生成した。反応後の混合液を調べたところ、沈殿物などは全くなく、均一であった。

【0110】

実施例14

ジベンジリデンアセトン白金0.63ミリモル、トリフェニルホスフィン1ミリモル、リン酸14ミリモル、ピリジン1.6g(20ミリモル)、クロトン酸メチル38.4g(384ミリモル)およびメタノール20g(624ミリモル)を用いる以外は、実施例10と同様に反応させたところ、プロピンの転化率は37.9%であり、選択率89.6%でメタクリル酸メチルが生成した。反応後

の混合液を調べたところ、沈殿物などは全くなく、均一であった。

【0111】

実施例15

ジベンジリデンアセトン白金0.63ミリモル、トリフェニルホスフィン1ミリモル、硫酸10ミリモル、ピリジン4.7g(59ミリモル)、アニソール35.3g(327ミリモル)およびメタノール20g(624ミリモル)を用いる以外は、実施例10と同様に反応させたところ、プロピンの転化率は36.9%であり、選択率97.9%でメタクリル酸メチルが生成した。反応後の混合液を調べたところ、沈殿物などは全くなく、均一であった。

【0112】

実施例16

ジベンジリデンアセトン白金0.63ミリモル、トリフェニルホスフィン1ミリモル、硫酸10ミリモル、クロトン酸メチル40.0g(400ミリモル)およびメタノール20g(624ミリモル)を用いる以外は、実施例10と同様に反応させたところ、プロピンの転化率は25.6%であり、選択率89.5%でメタクリル酸メチルが生成した。反応後の混合液を調べたところ、沈殿物などは全くなく、均一であった。

【0113】

実施例17

ジベンジリデンアセトン白金0.63ミリモル、トリフェニルホスフィン1ミリモル、硫酸10ミリモル、ピリジン4.7g(59ミリモル)、ジェチレングリコールジメチルエーテル35.3g(218ミリモル)およびメタノール20g(624ミリモル)を用いる以外は、実施例10と同様に反応させたところ、プロピンの転化率は51.1%であり、選択率94.1%でメタクリル酸メチルが生成した。反応後の混合液を調べたところ、沈殿物などは全くなく、均一であった。

【0114】

実施例18

ジベンジリデンアセトン白金0.63ミリモル、トリフェニルホスフィン1ミ

リモル、メタンスルホン酸10ミリモル、 β -ピコリン1.9g(20ミリモル)、クロトン酸メチル38.1g(381ミリモル)およびメタノール20g(624ミリモル)を用いる以外、実施例10と同様に反応させたところ、プロピンの転化率は41.2%であり、選択率93.5%でメタクリル酸メチルが生成した。反応後の混合液を調べたところ、沈殿物などは全くなく均一であった。

【0115】

実施例19

ジベンジリデンアセトン白金0.63ミリモル、トリフェニルホスフィン1ミリモル、メタンスルホン酸10ミリモル、ジエタノールアミン1.7g(16ミリモル)、クロトン酸メチル38.5g(385ミリモル)およびメタノール20g(624ミリモル)を用いる以外、実施例10と同様に反応させたところ、プロピンの転化率は51.2%であり、選択率98.2%でメタクリル酸メチルが生成した。反応後の混合液を調べたところ、沈殿物などは全くなく、均一であった。

【0116】

実施例20

ジベンジリデンアセトン白金0.63ミリモル、トリフェニルホスフィン1ミリモル、ピリジン40g(506ミリモル)およびメタノール20g(624ミリモル)を用いる以外、実施例10と同様に反応させたところ、プロピンの転化率は47.0%であり、選択率74.5%でメタクリル酸メチルが生成した。反応後の混合液を調べたところ、沈殿物などは全くなく、均一であった。

【0117】

実施例21

ジベンジリデンアセトン白金0.65ミリモル、トリフェニルホスフィン1ミリモル、ピリジン4.7g(59ミリモル)、アニソール40g(370ミリモル)およびメタノール20g(624ミリモル)を用いる以外、実施例10と同様に反応させたところ、プロピンの転化率は24.0%であり、選択率99.6%でメタクリル酸メチルが生成した。反応後の混合液を調べたところ、沈殿物などは全くなく、均一であった。

【0118】

実施例22

ジベンジリデンアセトン白金0.63ミリモル、トリフェニルホスフィン1ミリモル、メタクリル酸10ミリモル、ビピリジン0.8g(5ミリモル)、クロトン酸メチル40.0g(400ミリモル)およびメタノール20g(624ミリモル)を用いる以外は、実施例10と同様に反応させたところ、プロピンの転化率は47.3%であり、選択率97.7%でメタクリル酸メチルが生成した。反応後の混合液を調べたところ、沈殿物などは全くなく、均一であった。

【0119】

実施例23

塩化第二白金酸0.63ミリモル、トリフェニルホスフィン1ミリモル、硫酸10ミリモル、ピリジン1.6g(20ミリモル)、クロトン酸メチル38.4g(384ミリモル)およびメタノール20g(624ミリモル)を用いる以外は、実施例10と同様に反応させたところ、プロピンの転化率は17.8%であり、選択率95.5%でメタクリル酸メチルが生成した。反応後の混合液を調べたところ、沈殿物などは全くなく、均一であった。

【0120】

実施例24

ステンレス製オートクレーブ(内容積300ml)に、ジベンジリデンアセトン白金2.5ミリモル、トリフェニルホスフィン10ミリモル、メタンスルホン酸10ミリモル、ピリジン45g(569ミリモル)、およびメタノール4.3g(134ミリモル)を装入した。次いで、オートクレーブから空気を追い出した後、アレン67ミリモル、一酸化炭素610ミリモルを導入し、オートクレーブを密封して加熱し、60気圧、100℃の温度で1時間反応させた。

【0121】

反応生成物をガスクロマトグラフィーによって分析したところ、アレンの転化率は48%であり、選択率95.5%でメタクリル酸メチルが生成した。反応後の混合液を調べたところ、沈殿物などは全くなく、均一であった。

【0122】

実施例 25

トリフェニルホスフィンに代えてジフェニルブタンホスフィンを使用し、反応温度を150℃、反応時間を10分間に変更した以外は、実施例1と同様にして反応させたところ、プロピンの転化率は25%であり、選択率97.0%でメタクリル酸メチルが生成した。反応後の混合液を調べたところ、沈殿物などは全くなく、均一であった。

【0123】

実施例 26

塩化白金(II) 0.2ミリモル、トリフェニルホスフィン10ミリモル、ピリジン23.92ミリモル、アニソール141.16ミリモルをフラスコにいれ、150℃で加熱したところ、40時間加熱後も全く金属の析出が観察されず、均一な触媒系が維持された。

【0124】

比較例 5

塩化白金(II) 0.2ミリモルに代えて酢酸パラジウム0.2ミリモルを用いる以外、実施例26と同様にして触媒系の安定性を調べたところ、加熱後20分経過時点で析出物が観察され、2時間加熱処理後の溶液中のパラジウム濃度を分析したところ、数ppmのパラジウムしか検出されず、大部分のパラジウムが金属として析出し、触媒系が非常に不安定であった。

【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 安定性および触媒活性の高い触媒系を用いてアセチレン系又はオレフイン系不飽和化合物をカルボニル化する。

【構成】 カルボニル化触媒系は、①パラジウム以外の周期表第VIII族金属源（例えば、白金化合物）、②トリフェニルホスフィンなどの配位子、および③重水素化したメタノールDに対する電子供与度 $\Delta \nu D$ が2以上である電子供与性化合物（例えば、複素環式第3級アミンなどのアミン類など）で構成されている。前記触媒系は、さらに④メタンスルホン酸などの酸を含んでいてもよい。前記触媒系の存在下、アセチレン系又はオレフィン系不飽和化合物と一酸化炭素とを安定な液相系で反応させ、高い転化率および選択率でカルボニル化生成物を生成させる。さらに水、アルコール、カルボン酸などの脱離可能な水素原子を有する求核性化合物を反応させると、不飽和又は飽和カルボン酸やそのエステルなどが生成する。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000002901
【住所又は居所】 大阪府堺市鉄砲町1番地
【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社
【代理人】 申請人
【識別番号】 100090686
【住所又は居所】 大阪市北区西天満6丁目3番19号 フヨウビル1
0階 鍬田充生特許事務所
【氏名又は名称】 鍬田 充生
【代理人】 申請人
【識別番号】 100101362
【住所又は居所】 大阪市北区西天満6丁目3番19号 フヨウビル1
0階 鍬田充生特許事務所
【氏名又は名称】 後藤 幸久

出願人履歴情報

識別番号 [000002901]

1. 変更年月日 1990年 8月28日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府堺市鉄砲町1番地
氏 名 ダイセル化学工業株式会社